

PAT-NO: JP408195199A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08195199 A

TITLE: ELECTRODE FOR BATTERY AND SECONDARY BATTERY USING IT

PUBN-DATE: July 30, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

INOUE, GAKUJI

TSUKAMOTO, JUN

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TORAY IND INC

N/A

APPL-NO: JP07007234

APPL-DATE: January 20, 1995

INT-CL (IPC): H01M004/58, H01M004/02 , H01M004/60 , H01M010/40

ABSTRACT:

**PURPOSE:** To compensate the initial capacity loss and attain a high capacity by containing an electron donating compound capable of generating anions and cation radical salt in an electrolyte.

**CONSTITUTION:** An electron donating compound forming anions and cation radical salt in an electrolyte is added to a positive electrode or the electrolyte to prevent the reduction of ion conduction of the electrolyte. When a battery is charged and discharged once after it is assembled, the initial capacity loss of a negative electrode is resolved, and high energy is attained. A condensation polycyclic aromatic compound or a heterocyclic compound is used for the electron donating compound. An inorganic compound such as a transition metal oxide containing an alkaline metal or transition metal chalcogen, or a conjugate polymer such as polyparaphenylene is used for a positive electrode active material. When a nonaqueous electrolyte containing lithium salt is used, a transition metal oxide such as cobalt or manganese or transition metal chalcogen is used. The initial charge capacity of a positive electrode is increased, and the capacity of the battery is increased.

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Industrial Application]** This invention relates to the rechargeable battery which used for the positive electrode and the negative electrode the ingredient which carries out occlusion emission of the lithium.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** In recent years, the need over the rechargeable battery of small high capacity is increasing with the spread of portable devices, such as a video camera and a notebook sized personal computer. Although most rechargeable batteries by which current use is carried out are nickel-cadmium batteries which used the alkali electrolytic solution, cell voltage is as low as about 1.2 V, and the improvement in energy density is difficult. Therefore, the lithium secondary battery which uses a lithium metal for a negative electrode was examined.

**[0003]** However, in the rechargeable battery which uses a lithium metal for a negative electrode, the lithium grew up to be arborescence (dendrite) by the repeat of charge and discharge, and the short circuit was caused and it was easy to produce un-arranging -- a life becomes short. Then, various carbonaceous ingredients were used for the negative electrode, and the rechargeable battery which uses a lithium ion doping and by carrying out undoping was proposed. Moreover, an anion is doped and such various carbonaceous ingredients can also be used as a positive electrode. As a rechargeable battery using the electrode using doping of the lithium ion to the above-mentioned carbonaceous ingredient, or an anion, JP,57-208079,A, JP,58-93176,A, JP,58-192266,A, JP,62-90863,A, JP,62-122066,A, JP,2-66856,A, etc. are well-known.

**[0004]** Furthermore, recently, that cell voltage indicates 4V order to be appears in order to meet the demand of the formation of a high energy consistency, and the spotlight is captured. High-voltage-ization of cell voltage is advanced by retrieval of the active material which shows high potential to a positive electrode, and development, and inorganic compounds containing alkali metal, such as a transition-metals oxide and transition-metals chalcogen, are known. Especially,  $\text{LiXCO}_2$  ( $0 < x \leq 1.0$ ),  $\text{LiXNiO}_2$ ,  $\text{LiXCoYnickel1-YO}_2$ , etc. are considered to be the most promising ( $0 < x \leq 1.0$ ,  $0 < y \leq 1.0$ ) from high potential, stability, and the point of being long lasting.

**[0005]** However, in order to compensate the capacity fall based on the initial capacity loss of a negative-electrode active material with the above conventional rechargeable batteries, it had to be superfluously filled up with positive active material, and had become the factor which reduces energy density. Here, the initial capacity loss of a negative-electrode active material means the difference of a first-time charge capacity and discharge capacity, its discharge capacity is smaller than charge capacity, and when a carbonaceous ingredient is especially used for a negative-electrode active material, it is known that this difference is large. Although it considers that electrolysis of side reaction, such as disassembly of (1) electrolytic solution at the time of charge, and (2) residual moisture and a part of lithium ion collected in the negative-electrode active material at the time of (3) charge do not come out as this cause at the time of discharge etc., the conclusion has not come out.

**[0006]** Raising the synthetic conditions of (1) negative-electrode active material, the surface preparation of (2) negative-electrode active material, and the lithium concentration in (3) positive active material as this cure against an initial capacity loss in addition to increase in quantity of the above-mentioned positive active material etc. has been examined. Although it is tried to lithium salt will be superfluously added at the time of raw material adjustment, for example,  $\text{LiXCoO}_2$  ( $1 < x$ ),  $\text{LiXNiO}_2$ , etc. will be compounded ( $1 < x$ ) and correspond especially about (3) Thus, it is unstable for the moisture in an ambient atmosphere, and the compound lithium multiple oxide is  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiNiO}_2$ . In order to decompose into  $\text{LiOH}$ , there was a problem that it had to be made a desiccation ambient atmosphere at back processes, such as grinding. on the other hand, the solution which contains lithiating agents, such as butyl lithium, a phenyl lithium, a naphthyl lithium, or a lithium iodide, in JP,5-135760,A for a positive electrode -- being immersed --

LiX CoO<sub>2</sub> (1 < x) LiX NiO<sub>2</sub> (1 < x) etc. -- the approach of compounding is indicated.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the technical problem of capacity compensated also with an above-mentioned approach from the lithium presentation in the bad influence by the residual lithiating agent with long processing (immersion) time amount and positive active material being restricted not being made greatly occurred.

[0008] This invention tends to cancel this conventional fault and aims at offering the electrode for cells used for the rechargeable battery of high capacity, and it by compensating an initial capacity loss.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention has the following configurations, in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0010] "(1) The anion in the electrolytic solution, and the electrode for cells containing the electron-donative compound which can generate a cation radical salt.

[0011] (2) The rechargeable battery using the above-mentioned electrode for cells.

[0012] (3) Rechargeable battery using the electrolytic solution containing an anion and the electron-donative compound which can generate a cation radical salt. "

In this invention, the rechargeable battery using the nonaqueous electrolyte which contains an alkali-metal salt as mentioned above can be especially mentioned as a desirable rechargeable battery. Then, it explains in full detail, mentioning taking the case of a rechargeable lithium-ion battery, and giving an example hereafter. In this invention, since the electron-donative compound is included in a positive electrode or the electrolytic solution, at the time of charge, with the rise of positive-electrode potential, electrolytic oxidation of an electron-donative compound is performed by the positive electrode, it becomes a cation radical, and the anion and salt in the electrolytic solution are formed. Since a lithium ion is inserted in a negative-electrode active material out of the electrolytic solution by the negative-electrode side at this time, a part for the initial capacity loss of a negative electrode will be compensated by this lithium ion. Under the present circumstances, what is necessary is just to put it in superfluously beforehand, in order to prevent the fall of the ionic conduction of the electrolytic solution although the lithium ion concentration in the electrolytic solution decreases. After adding in a positive electrode or the electrolytic solution and assembling on a cell an electron-donative compound which forms the anion and salt in the electrolytic solution, by carrying out charge and discharge once, the initial capacity loss of a negative electrode is canceled and the rechargeable battery of high energy is obtained.

[0013] It is used without limiting, if oxidation potential is a thing more than the charge potential of positive active material as an electron-donative compound in this invention. Condensed multi-ring aromatic series and a heterocycle content compound are used as such an electron-donative compound. Heterocycle content compounds, such as aromatic series which contains hetero elements, such as hydrocarbons, such as an anthracene, tetracene, a pyrene, perylene, and coronene, FENOCHIAJINN, an acridine, and a dithio pyrene, as said matter, tetrathiafulvalene, tetrapod SERENAFURUBAREN, bis-ethylene dithio tetrathiafulvalene, and tetra-thia tetracene, are mentioned. Moreover, to these compounds, you may have substituents, such as an alkyl group, an amino group, a halogen, and a hydroxy group. A pyrene, phenothiazin, ethylene dithio tetrathiafulvalene, etc. are raised more preferably.

[0014] As positive active material used for this invention, positive active material used in the usual rechargeable battery, such as conjugated-system giant molecules, such as inorganic compounds, such as transition-metals oxide containing alkali metal and transition-metals chalcogen, poly para-phenylene, polyphenylene vinylene, the poly aniline, polypyrrole, and the poly thiophene, and a crosslinked polymer which has a disulfide bond, can be mentioned. In the case of the rechargeable battery using the nonaqueous electrolyte containing lithium salt, in these, transition-metals oxides and transition-metals chalcogen, such as cobalt, manganese, molybdenum, vanadium, chromium, iron, copper, and titanium, are used preferably. LiX CoO<sub>2</sub> (0 < x ≤ 1.0), LiX NiO<sub>2</sub>, LiX CoY nickel 1-Y O<sub>2</sub>, etc. think especially that it is the most promising from high potential, stability, and the point of being long lasting (0 < x ≤ 1.0, 0 < y ≤ 1.0) as mentioned above.

[0015] As for the electrode of this invention, using as a positive electrode is desirable, and although not limited especially as a negative electrode in that case, a carbonaceous ingredient is used preferably. Especially as a carbonaceous ingredient, it is not limited and what generally calcinated the organic substance is used. As a gestalt of a carbonaceous ingredient, any are sufficient as a staple fiber with powder, a fibrous, and an average die length of 5mm or less etc. In this staple fiber, average die length is found by measuring the orientation lay length of 20 or more staple fibers by observation under microscopes, such as SEM, here.

[0016] Although what kind of gestalt is not cared about at all in case it is made an electrode using a carbon fiber, it arranges to 1 shaft orientations, or becomes a gestalt with desirable making it the structure of the shape of the shape of

a textile, or felt etc. As the structures, such as the shape of the shape of a textile, and felt, although textiles, knitting, a braid, a ball race, a network, the felt, paper, a nonwoven fabric, a mat, etc. are mentioned, the textiles from points, such as a property of a carbon fiber and the electrode characteristic, the felt, etc. are desirable. Moreover, by staple-fiberizing a carbon fiber, an electrode is easily producible with the same means as powdered carbon.

[0017] Moreover, specifically, the pitch based carbon fiber obtained from the pitch of the PAN system carbon fiber obtained from a polyacrylonitrile (PAN), coal, or petroleum, the cellulose system carbon fiber obtained from a cellulose, the vapor growth carbon fiber obtained from the gas of the low-molecular-weight organic substance are preferably used as a carbon fiber. In addition, the carbon fiber which calcinates polyvinyl alcohol, a lignin, a polyvinyl chloride, a polyamide, polyimide, phenol resin, furfuryl alcohol, etc., and is obtained can be used, without limiting especially.

[0018] The conventional electrolytic solution is used especially as the electrolytic solution of the rechargeable battery using the electrode of this invention, without being limited, for example, an acid, an alkali water solution, or a non-aqueous solvent is mentioned. As the electrolytic solution of the rechargeable battery which consists of nonaqueous electrolyte containing an above-mentioned alkali-metal salt in this Propylene carbonate (PC), ethylene carbonate (EC), gamma - A butyrolactone (BL), N - Methyl pyrrolidone (MP), An acetonitrile (AN), N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, A tetrahydrofuran (THF), 1, 3-dioxolane, methyl formate, A sulfolane (SL), oxazolidone, a thionyl chloride, 1, 2-dimethoxyethane (DME), diethylene carbonate (DEC), dimethyl carbonate (DMC), these derivatives, mixture, etc. are used preferably. As an electrolyte contained in the electrolytic solution, the halogenide of alkali metal, especially a lithium, a perchlorate, a thiocyanogen salt, hoe fluoride salt, Lynn fluoride salt, arsenic fluoride salt, aluminum fluoride salt, a trifluoromethyl sulfate, etc. are used preferably.

[0019] this invention -- setting -- these active materials -- the need -- binders, such as electric conduction agents, such as acetylene black, KETCHIEN black, and carbon black, and polyvinylidene fluoride, methyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, hydroxypropyl SERURO mace, a polyvinyl butyral, polyethylene, polyvinyl alcohol, and polytetrafluoroethylene, -- kneading -- a positive electrode -- it can consider as a mixture, and it can apply on charge collectors, such as aluminum RANIUMU, can dry, and can consider as an electrode by carrying out press working of sheet metal, and fabricating in the shape of a sheet.

[0020] As an application of the rechargeable battery using the electrode of this invention, it is widely available at a light weight and high capacity using the description of a high energy consistency on portable small electronic equipment, such as a video camera, a personal computer, a word processor, a radio cassette recorder, and a cellular phone.

[0021]

[Example]

To example 1  $\text{LiCoO}_2$  5.13g, acetylene black 0.19g was added as an electric conduction agent, pyrene 0.27g was added as a binder as 0.06g [ of oxirane ring content compounds ] (Nagase Brothers formation trade name made from Industry "DENAKORU EX-861"), and m-phenylenediamine 0.008g, 2.58g of 2% water solutions of carboxymethylcellulose sodium (Daicel Chemical Industries, Ltd. make "the CMC die cel lot number 1290"), and an electron-donative compound, the water of a solvent was added and kneaded, and it was made the shape of a paste. This is applied on aluminum foil with a thickness of 13 micrometers which degreased the front face by n-hexane beforehand, and it dries at 130 degrees C for 1 hour, and is  $\text{LiCoO}_2$  with a width of face [ of the polar zone / of 50mm ], and a die length of 200mm. The electrode sheet was produced. After carrying out the roller press of this electrode sheet by linear pressure about 100 kg/cm and sticking it to an aluminum charge collector by pressure, it cut and considered as the positive electrode for discharge volumetry.

[0022] In this way, 17mg ("trading card" T-300, Toray Industries, Inc. make) of commercial PAN system carbon fibers was used as the negative electrode, it laid on top of the produced positive electrode through the separator of a porosity polypropylene film (Celgard #2500, product made from Die Cel Chemistry), and the glass cell rechargeable battery was produced. The electrolytic solution is  $\text{LiBF}_4$ . EC and DMC (volume ratio 3:7) which are included were used.

[0023] Thus, the produced rechargeable battery is used and it is  $\text{LiCoO}_2$ . By the constant current of current density 55 mA/g of a hit, it charged to 4.3V (vs.  $\text{Li}^+ / \text{Li}$ ). It discharged to 3.0V (vs.  $\text{Li}^+ / \text{Li}$ ) by the constant current of 27.5 mA/g after charge. The charges per cell at this time were 10.0mAh(s), and the amounts of discharge were 6.6mAh(s).

[0024] Phenothiazin 1.95g was used instead of example 2 pyrene, and also the positive electrode was produced like the example 1. It is  $\text{LiBF}_4$  as the electrolytic solution. Charge-and-discharge evaluation was performed on the same conditions as an example 1 using the glass cell rechargeable battery produced like the example 1 using PC and DME (volume ratio 1:1) which are included. They were charge 10.3mAh and amount of discharge 6.8mAh.

[0025] To example 3  $\text{LiCoO}_2$  2.54g, acetylene black 0.21g was added as a binder, bis-ethylene dithio tetrathiafulvalene

0.21g was added as an electric conduction agent, as 1.78g of 10%NMP solutions of polyvinylidene fluoride, and an electron-donative compound, viscosity control was carried out by NMP of a solvent, and it was made the shape of a paste. This is applied on aluminum foil with a thickness of 13 micrometers which degreased the front face by n-hexane beforehand, and it dries at 90 degrees C for 1 hour, and is LiCoO<sub>2</sub> with a width of face [ of the polar zone / of 50mm ], and a die length of 200mm. The electrode sheet was produced. After carrying out the roller press of this electrode sheet by linear pressure about 100 kg/cm and sticking it to an aluminum charge collector by pressure, it cut and considered as the positive electrode for discharge volumetry.

[0026] To 8.5g ("trading card" MLD-30, fiber length of 30 micrometers, Toray Industries, Inc. make) of commercial PAN system carbon staple fibers, acetylene black 0.49g was added as an electric conduction agent, 9.87g of 10%NMP solutions of polyvinylidene fluoride was added as a binder, viscosity control was carried out by NMP of a solvent, and it was made the shape of a paste. This was applied on copper foil with a thickness of 13 micrometers which degreased the front face by n-hexane beforehand, it dried at 90 degrees C for 1 hour, and the negative-electrode sheet with a width of face [ of the polar zone / of 50mm ] and a die length of 200mm was produced. After carrying out the roller press of this electrode sheet by linear pressure about 100 kg/cm and sticking it to a copper charge collector by pressure, it cut and considered as the negative electrode for discharge volumetry.

[0027] As a result of performing same evaluation in the same cell as an example 1 using this positive electrode and a negative electrode, they were charge capacity 9.5mAh and discharge capacity 6.4mAh.

[0028] Except not adding example 4 pyrene, a positive electrode is produced like an example 1 and it is 1MLiBF<sub>4</sub> as the electrolytic solution. Charge-and-discharge evaluation was performed to included PC and DMC(volume ratio 3:7) 50ml on the same conditions as an example 1 using the glass cell rechargeable battery produced like the example 1 using what melted pyrene 6.0mg. They were charge 9.6mAh and amount of discharge 6.6 mAh/g.

[0029] Phenothiazin 65.5mg was used instead of example 5 pyrene, and also charge-and-discharge evaluation was performed like the example 4. They were charge 9.9mAh and amount of discharge 6.5mAh.

[0030] Charge-and-discharge evaluation was performed like the example 1 except not adding example of comparison 1 pyrene. [0031] which was charge capacity 8.4mAh and discharge capacity 5.2mAh

[Effect of the Invention] By this invention, the initial charge capacity of a positive electrode increases, it becomes possible to compensate the initial capacity loss of a negative electrode, and production of the rechargeable battery of high capacity (high energy) is attained.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The anion in the electrolytic solution, and the electrode for cells containing the electron-donative compound which can generate a cation radical salt.

[Claim 2] The electrode for cells according to claim 1 these whose electron-donative compounds are condensed multi-ring aromatic series and/or a heterocycle content compound.

[Claim 3] The electrode for cells according to claim 1 or 2 this whose electron-donative compound is at least one chosen from a pyrene, phenothiazin, and bis-ethylene dithio tetrathiafulvalene.

[Claim 4] The electrode for cells according to claim 1 to 3 characterized by positive active material being a lithium multiple oxide.

[Claim 5] this lithium multiple oxide --  $\text{Li}_x \text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1.0$ ),  $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ , and ( $0 < x \leq 1.0$ )  $\text{Li}_x \text{CoY}$  nickel 1-Y  $\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 1.0$ ,  $0 < y \leq 1.0$ ) from -- electrode for cells according to claim 4 chosen.

[Claim 6] The electrode for cells according to claim 1 to 5 used as an object for positive electrodes.

[Claim 7] The electrode for cells according to claim 6 characterized by a negative-electrode active material being a carbonaceous ingredient.

[Claim 8] The electrode for cells according to claim 7 this whose carbonaceous ingredient is a carbon fiber.

[Claim 9] The electrode for cells according to claim 8 this whose carbonaceous ingredient is a staple fiber with an average die length of 5mm or less.

[Claim 10] The rechargeable battery using the electrode for cells according to claim 1 to 9.

[Claim 11] The rechargeable battery using the electrolytic solution containing an anion and the electron-donative compound which can generate a cation radical salt.

[Claim 12] The rechargeable battery according to claim 11 these whose electron-donative compounds are condensed multi-ring aromatic series and/or a heterocycle content compound.

[Claim 13] The rechargeable battery according to claim 11 to 12 this whose electron-donative compound is at least one chosen from a pyrene, phenothiazin, and bis-ethylene dithio tetrathiafulvalene.

[Claim 14] The rechargeable battery according to claim 11 to 13 characterized by positive active material being a lithium multiple oxide.

[Claim 15] this lithium multiple oxide --  $\text{Li}_x \text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1.0$ ),  $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ , and ( $0 < x \leq 1.0$ )  $\text{Li}_x \text{CoY}$  nickel 1-Y  $\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 1.0$ ,  $0 < y \leq 1.0$ ) from -- rechargeable battery according to claim 14 characterized by being chosen.

[Claim 16] The rechargeable battery according to claim 11 to 15 characterized by a negative-electrode active material being a carbonaceous ingredient.

[Claim 17] The rechargeable battery according to claim 16 this whose carbonaceous ingredient is a carbon fiber.

[Claim 18] The rechargeable battery according to claim 16 this whose carbonaceous ingredient is a staple fiber with an average die length of 5mm or less.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-195199

(43) 公開日 平成8年(1996)7月30日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58			
	4/02	B		
	4/60			
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-7234	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)1月20日	(72) 発明者	井上 岳治 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	塚本 遼 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 電池用電極およびそれを用いた二次電池

(57) 【要約】

【構成】(1) 電解液中の陰イオンと陽イオンラジカル塩を生成可能な電子供与性化合物を含んだ電池用電極、および該電極を正極とする二次電池、(2) 該電子供与性化合物を含む電解液からなる二次電池。

【効果】本発明により、高容量(高エネルギー)の二次電池の作製が可能になる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】電解液中の陰イオンと、陽イオンラジカル塩を生成可能な電子供与性化合物を含んだ電池用電極。

【請求項2】該電子供与性化合物が、縮合多環芳香族および／または複素環含有化合物である請求項1記載の電池用電極。

【請求項3】該電子供与性化合物が、ピレン、フェノチアジンおよびビスエチレンジチオテトラチアフルバレンから選ばれる少なくとも1つである請求項1または2記載の電池用電極。

【請求項4】正極活物質がリチウム複合酸化物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電池用電極。

【請求項5】該リチウム複合酸化物が、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1.0$ )、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ( $0 < x \leq 1.0$ ) および  $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 1.0$ ,  $0 < y \leq 1.0$ ) から選ばれたものである請求項4記載の電池用電極。

【請求項6】正極用として用いる請求項1～5記載の電池用電極。

【請求項7】負極活物質が炭素質材料であることを特徴とする請求項6記載の電池用電極。

【請求項8】該炭素質材料が炭素繊維である請求項7記載の電池用電極。

【請求項9】該炭素質材料が平均長さ5mm以下の短繊維である請求項8記載の電池用電極。

【請求項10】請求項1～9のいずれかに記載の電池用電極を用いた二次電池。

【請求項11】陰イオンと、陽イオンラジカル塩を生成可能な電子供与性化合物を含む電解液を用いた二次電池。

【請求項12】該電子供与性化合物が、縮合多環芳香族および／または複素環含有化合物である請求項11記載の二次電池。

【請求項13】該電子供与性化合物が、ピレン、フェノチアジンおよびビスエチレンジチオテトラチアフルバレンから選ばれる少なくとも1つである請求項11～12のいずれかに記載の二次電池。

【請求項14】正極活物質がリチウム複合酸化物であることを特徴とする請求項11～13のいずれかに記載の二次電池。

【請求項15】該リチウム複合酸化物が、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1.0$ )、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ( $0 < x \leq 1.0$ ) および  $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 1.0$ ,  $0 < y \leq 1.0$ ) から選ばれたものであることを特徴とする請求項14記載の二次電池。

【請求項16】負極活物質が炭素質材料であることを特徴とする請求項11～15のいずれかに記載の二次電池。

【請求項17】該炭素質材料が炭素繊維である請求項1

6記載の二次電池。

【請求項18】該炭素質材料が平均長さ5mm以下の短繊維である請求項16記載の二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はリチウムを吸蔵放出する材料を正極及び負極に用いた二次電池に関するものである。

【0002】

10 【従来の技術】近年、ビデオカメラやノート型パソコンなどのポータブル機器の普及に伴い、小型高容量の二次電池に対する需要が高まっている。現在使用されている二次電池のほとんどはアルカリ電解液を用いたニッケル-カドミウム電池であるが、電池電圧が約1.2Vと低く、エネルギー密度の向上は困難である。そのため、負極にリチウム金属を使用するリチウム二次電池が検討された。

20 【0003】ところが、リチウム金属を負極に使用する二次電池では、充放電の繰り返しによってリチウムが樹枝状(デンドライト)に成長し、短絡を起こしたり寿命が短くなるなどの不都合が生じやすかった。そこで、負極に各種炭素質材料を用いて、リチウムイオンをドーピング、脱ドーピングすることにより使用する二次電池が提案された。また、このような各種炭素質材料は、アニオンをドーピングして正極として用いることも可能である。上記の炭素質材料へのリチウムイオンあるいはアニオンのドーピングを利用した電極を利用した二次電池としては、特開昭57-208079号公報、特開昭58-93176号公報、特開昭58-192266号公報、特開昭62-90863号公報、特開昭62-122066号公報、特開平2-66856号公報等が公知である。

【0004】さらに、最近では、高エネルギー密度化の要求に応えるべく、電池電圧が4V前後を示すものが現れ、注目を浴びている。電池電圧の高電圧化は、正極に高電位を示す活物質の探索、開発によって進められ、アルカリ金属を含む遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンなどの無機化合物が知られている。なかでも、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1.0$ )、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ( $0 < x \leq 1.0$ ) および  $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 1.0$ ,  $0 < y \leq 1.0$ ) などが、高電位、安定性、長寿命という点から最も有望であると考えられている。

【0005】しかしながら、上記のような従来の二次電池では、負極活物質の初期容量ロスに基づく容量低下を補償するために、正極活物質を過剰に充填せねばならず、エネルギー密度を低下させる要因となっていた。ここで、負極活物質の初期容量ロスとは、初回の充電容量と放電容量の差をいい、充電容量より放電容量のほうが小さく、特に、炭素質材料を負極活物質に用いた場合、この差が大きいことが知られている。この原因として

は、充電時の(1)電解液の分解等の副反応、(2)残存水分の電気分解、そして、(3)充電時に負極活物質中に収蔵されたリチウムイオンの一部が、放電時に出てこない、などが考えられているが、結論は出ていない。

【0006】この初期容量ロス対策として、前述の正極活物質の増量以外に、(1)負極活物質の合成条件、

(2)負極活物質の表面処理、(3)正極活物質中のリチウム濃度を高める、などが検討されてきた。特に、

(3)については、原料調整時に過剰にリチウム塩を加えて、例えば、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $1 < x$ )、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ( $1 < x$ )などを合成して対応しようとして試みられて

いるが、このようにして合成したリチウム複合酸化物は、雰囲気中の水分に不安定で、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ と $\text{LiOH}$ に分解してしまうために、粉碎等の後

工程で乾燥雰囲気にしなければならないという問題があった。これに対して、特開平5-135760号公報には、正極をブチルリチウム、フェニルリチウム、ナフチルリチウムあるいはヨウ化リチウムなどのリチウム化剤

を含む溶液に浸漬して $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $1 < x$ )、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ( $1 < x$ )などを合成する方法が開示してある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の方法でも、処理(浸漬)時間が長い、残存リチウム化剤による悪影響、正極活物質中のリチウム組成が制限されることから補償する容量が大きくできない、などの課題があった。

【0008】本発明は、かかる従来の欠点を解消しようとするものであり、初期容量ロスを補償することにより、高容量の二次電池およびそれに用いる電池用電極を

提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために以下の構成を有するものである。

【0010】「(1)電解液中の陰イオンと、陽イオンラジカル塩を生成可能な電子供与性化合物を含んだ電池用電極。

【0011】(2)上記の電池用電極を用いた二次電池。

【0012】(3)陰イオンと、陽イオンラジカル塩を生成可能な電子供与性化合物を含む電解液を用いた二次電池。」

本発明において特に好ましい二次電池としては、上述のようにアルカリ金属塩を含む非水電解液を用いた二次電池を挙げることができる。そこで、以下、リチウムイオン二次電池を例に取り上げ、具体例を挙げながら詳述する。本発明では、正極または電解液中に電子供与性化合物を含んでいるため、充電時に、正極電位の上昇にともな

なって、正極で電子供与性化合物の電解酸化が行われ陽イオンラジカルになり、電解液中の陰イオンと塩を形成する。このとき、負極側では、電解液中から負極活物質

にリチウムイオンが挿入されるので、負極の初期容量ロス分が、このリチウムイオンによって補償されることになる。この際、電解液中のリチウムイオン濃度は減少するが、電解液のイオン伝導の低下を防ぐためには、あらかじめ過剰に入れば良い。電解液中の陰イオンと塩を形成するような電子供与性化合物を正極もしくは電解液中に添加しておき、電池に組み立てた後、1回充放電することによって、負極初期容量ロスは解消され、高エネルギーの二次電池が得られる。

【0013】本発明における電子供与性化合物としては酸化電位が正極活物質の充電電位以上のものであれば限定することなく用いられる。このような電子供与性化合物として縮合多環芳香族、複素環含有化合物が用いられる。前記物質としてアントラセン、テトラセン、ピレン、ペリレン、コロネン等の炭化水素、フェノチアジン、アクリジン、ジチオピレン等のヘテロ元素を含む芳香族、テトラチアフルバレン、テトラセレンフルバレン、ビスエチレンジチオテトラチアフルバレン、テトラチアテトラセン等の複素環含有化合物が挙げられる。又これらの化合物に、アルキル基、アミノ基、ハロゲン元素、ヒドロキシ基等の置換基を有していてもよい。より好ましくは、ピレン、フェノチアジン、エチレンジチオテトラチアフルバレン等があげられる。

【0014】本発明に用いられる正極活物質としては、アルカリ金属を含む遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンなどの無機化合物、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの共役系高分子、ジスルフィド結合を有する架橋高分子など、通常の二次電池において用いられる正極活物質を挙げることができる。これらの中で、リチウム塩を含む非水電解液を用いた二次電池の場合には、コバルト、マンガン、モリブデン、バナジウム、クロム、鉄、銅、チタンなどの遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンが好ましく用いられる。特に前述のように、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1.0$ )、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ( $0 < x \leq 1.0$ )および $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 1.0$ ,  $0 < y \leq 1.0$ )などが、高電位、安定性、長寿命という点から最も有望であると考えている。

【0015】本発明の電極は、正極として用いることが好ましく、その際、負極としては、特に限定されるものではないが、炭素質材料が好ましく用いられる。炭素質材料としては、特に限定されるものではなく、一般に有機物を焼成したものが用いられる。炭素質材料の形態としては、粉末、繊維状、平均長さ5mm以下の短繊維等、いずれでもよい。ここでかかる短繊維において、平均長さは、例えば、SEM等の顕微鏡での観察により、20個以上の短繊維の配向方向の長さを測定することにより求める。

【0016】炭素繊維を用いて電極にする際には、どのような形態をとっても構わないが、一軸方向に配置した

り、もしくは布帛状やフェルト状の構造体にするなどが、好ましい形態となる。布帛状あるいはフェルト状などの構造体としては、織物、絹物、粗物、レース、絹、フェルト、紙、不織布、マットなどが挙げられるが、炭素繊維の性質や電極特性などの点から、織物やフェルトなどが好ましい。又炭素繊維を短繊維化することで、粉末状炭素と同様の手段で容易に電極が作製できる。

【0017】また、炭素繊維として具体的には、ポリアクリロニトリル(PAN)から得られるPAN系炭素繊維、石炭もしくは石油などのピッチから得られるピッチ系炭素繊維、セルロースから得られるセルロース系炭素繊維、低分子量有機物の気体から得られる気相成長炭素繊維などが好ましく用いられる。その他にも、ポリビニルアルコール、リグニン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、フルフリルアルコールなどを焼成して得られる炭素繊維など、特に限定することなく用いることができる。

【0018】本発明の電極を用いた二次電池の電解液としては、特に限定されことなく従来の電解液が用いられ、例えば酸あるいはアルカリ水溶液、または非水溶媒などが挙げられる。この中で、上述のアルカリ金属塩を含む非水電解液からなる二次電池の電解液としては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン(BL)、N-メチルピロリドン(MP)、アセトニトリル(AN)、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、テトラヒドロフラン(THF)、1,3-ジオキサラン、ギ酸メチル、スルホラン(SL)、オキサゾリドン、塩化チオニル、1,2-ジメトキシエタン(DME)、ジエチレンカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)や、これらの誘導体や混合物などが好ましく用いられる。電解液に含まれる電解質としては、アルカリ金属、特にリチウムのハロゲン化物、過塩素酸塩、チオシアン塩、ホウフッ化塩、リンフッ化塩、砒素フッ化塩、アルミニウムフッ化塩、トリフルオロメチル硫酸塩などが好ましく用いられる。

【0019】本発明においては、これらの活物質を、必要により、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラックなどの導電剤、また、ポリフッ化ビニリデン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルブチラール、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、ポリテトラフルオロエチレンなどの結着剤とともに混練して正極合剤とし、アルミラニウムなどの集電体上に、塗布、乾燥し、プレス加工してシート状に成形することにより、電極とすることができる。

【0020】本発明の電極を用いた二次電池の用途としては、軽量かつ高容量で高エネルギー密度の特徴を利用して、ビデオカメラ、パソコン、ワープロ、ラジカセ、携帯電話などの携帯用小型電子機器に広く利用可能であ

る。

【0021】

【実施例】

実施例1

LiCoO<sub>2</sub> 5.13gに導電剤としてアセチレンブラック0.19g、結着剤としてオキシラン環含有化合物(ナガセ化成工業(株)製 商品名“デナコールEX-861”)0.06g、m-フェニレンジアミン0.008g、カルボキシメチルセルロースナトリウム(ダイセル化学工業(株)製“CMCダイセル品番1290”)の2%水溶液2.58g、電子供与性化合物としてビレン0.27gを添加し、溶媒の水を加え混練してペースト状にした。これを、予め表面をn-ヘキサンで脱脂しておいた厚さ13 $\mu$ mのアルミ箔上に塗布し、130℃で1時間乾燥し、電極部の幅50mm、長さ200mmのLiCoO<sub>2</sub>電極シートを作製した。この電極シートを、線圧約100kg/cmでローラープレスしてアルミ集電体に圧着した後、カッティングして放電容量測定用正極とした。

【0022】こうして作製した正極に、市販のPAN系炭素繊維(“トレカ”T-300、東レ(株)製)17mgを負極にし、多孔質ポリプロピレンフィルム(セルガード#2500、ダイセル化学(株)製)のセパレータを介して重ね合わせて、ガラスセル二次電池を作製した。電解液は、1MLiBF<sub>4</sub>を含むECとDMC(体積比3:7)を用いた。

【0023】このようにして作製した二次電池を用いて、LiCoO<sub>2</sub>当たりの電流密度55mA/gの定電流で、4.3V(vs.Li<sup>+</sup>/Li)まで充電した。充電後、27.5mA/gの定電流で3.0V(vs.Li<sup>+</sup>/Li)まで放電した。このときの電池当たりの充電量は10.0mAhで、放電量は6.6mAhであった。

【0024】実施例2

ビレンの代わりにフェノチアジン1.95gを用いたほかは、実施例1と同様にして正極を作製した。電解液として1MLiBF<sub>4</sub>を含むPCとDME(体積比1:1)を用い実施例1と同様に作製したガラスセル二次電池を用い、実施例1と同じ条件で充放電評価を行った。充電量10.3mAh、放電量6.8mAhであった。

【0025】実施例3

LiCoO<sub>2</sub> 2.54gに導電剤としてアセチレンブラック0.21gを、結着剤としてポリフッ化ビニリデンの10%NMP溶液1.78g、電子供与性化合物としてビスエチレンジチオテトラチアフルバレン0.21gを添加し、溶媒のNMPで粘度調整してペースト状にした。これを、予め表面をn-ヘキサンで脱脂しておいた厚さ13 $\mu$ mのアルミ箔上に塗布し、90℃で1時間乾燥し、電極部の幅50mm、長さ200mmのLiCoO<sub>2</sub>電極シートを作製した。この電極シートを、線圧約100kg/cmでローラープレスしてアルミ集電体に

7

圧着した後、カッティングして放電容量測定用正極とした。

【0026】市販のPAN系炭素短繊維（“トレカ”MLD-30、繊維長30 $\mu$ m、東レ（株）製）8.5gに導電剤としてアセチレンブラック0.49gを、結着剤としてポリフッ化ビニリデンの10%NMP溶液9.87gを添加し溶媒のNMPで粘度調整してペースト状にした。これを、予め表面をn-ヘキサンで脱脂しておいた厚さ13 $\mu$ mの銅箔上に塗布し、90℃で1時間乾燥し、電極部の幅50mm、長さ200mmの負極シートを作製した。この電極シートを、線圧約100kg/cmでローラープレスして銅集電体に圧着した後、カッティングして放電容量測定用負極とした。

【0027】この正極、負極を用い、実施例1と同様のセルで、同様の評価を行った結果、充電容量9.5mAh、放電容量6.4mAhであった。

【0028】実施例4  
ビレンを添加しないこと以外は、実施例1と同様にして正極を作製し、電解液として1MLiBF<sub>4</sub>を含むPC

8

とDMC（体積比3：7）50mlにビレン6.0mgを溶かしたものをを用い実施例1と同様に作製したガラスセル二次電池を用い、実施例1と同じ条件で充放電評価を行った。充電量9.6mAh、放電量6.6mAh/gであった。

【0029】実施例5

ビレンの代わりにフェノチアジン65.5mgを用いたほかは、実施例4と同様に充放電評価を行った。充電量9.9mAh、放電量6.5mAhであった。

【0030】比較例1

ビレンを添加しないこと以外は実施例1と同様に、充放電評価を行った。充電容量8.4mAh、放電容量5.2mAhであった

【0031】

【発明の効果】本発明により、正極の初期充電容量が増大し、負極の初期容量ロスを補償することが可能となり、高容量（高エネルギー）の二次電池の作製が可能になる。